

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.32+547.262

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

I. О МАКРОКИНЕТИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ
 С ЭТАНОЛОМ

А. Г. ХАЧАТРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 VI 1969

Установлено, что кислород сильно влияет на кинетику реакции персульфата калия с этанолом в водных растворах. Начальная скорость реакции в инертной атмосфере описывается уравнением

$$W_0 = k_{\text{эф.}} [P]_0 [\text{этанол}]_0^{1/2}$$

Этот закон не нарушается при $[\text{этанол}]_0 < 0,2$ моль/л. При наличии следов кислорода в системе $W_0 \sim [P]_0^{1/2}$. Характер влияния кислорода, стабильного свободного радикала и акриламида на скорость реакции показывает, что реакция радикально-цепная. Зависимость константы скорости от температуры в интервале 25°—45° удовлетворяет уравнению Аррениуса. При этом

$$k_{\text{эф.}} = (1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \cdot \exp [(-17700 \pm 1000)/RT] \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Рис. 5, библиографических ссылок 8.

В литературе имеется мало работ о распаде персульфата в присутствии спиртов. У разных авторов нет единого мнения о макрокинетическом законе окисления спиртов персульфатом в водных растворах.

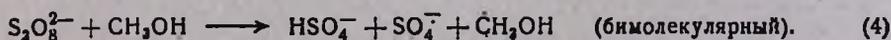
Барлет и Котман [1] установили, что в присутствии метанола значительно увеличивается скорость термического распада персульфата (P) при 79,8°. Ими показано, что в отсутствие спирта

$$-\frac{d(P)}{dt} = k(P), \quad (1)$$

а в присутствии метанола

$$-\frac{d(P)}{dt} = k'(P)(\text{MeOH}) + k''(P)^{3/2}(\text{MeOH})^{1/2}. \quad (2)$$

Постулируется радикально-цепной механизм реакции (P+MeOH), причем иницирование, по мнению авторов, осуществляется двумя параллельно протекающими актами:



Боун и Мерджерсон [2] утверждают, что разложение персульфата заметно в водноэтанольной среде (1:1 по объему) лишь при температурах выше 40°. В работе [3] указано, что метанол и этанол окисляются персульфатом при комнатной температуре только при наличии в системе ионов Ag^+ . Левитом с Малиновским [4] детально изучена кинетика реакции персульфат—изопропанол в буферированных растворах при $t > 60^\circ$. По их данным,

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot \frac{[P]}{(a + [P])} \cdot \frac{[\text{ROH}]}{(b + [\text{ROH}])} \quad (5)$$

Найденная ими эффективная энергия активации—26 ккал/моль. Ими предложен радикальный механизм окисления изопропанола. Однако Вибберг [5] показал, что реакция эта радикально-цепная. В работе [6] придерживаются точки зрения Вибберга. Там же показано, что малые количества катионов переменной валентности, например Cu^{2+} , значительно увеличивают скорость окисления спиртов персульфатом. В работе [7] установлено, что после двукратной перекристаллизации персульфата последний освобождается от следов Cu^{2+} . Эдвардс с сотрудниками, работая с таким персульфатом в инертной атмосфере, установил, что $-\frac{d(P)}{dt} \sim (P)$ в присутствии изопропанола и

$$-\frac{d(P)}{dt} \sim (P)^{1/2} \text{ в присутствии этанола.}$$

Установлено также, что продукт реакции—альдегид, замедляет окисление спирта [8]. Применяв аллилацетат как ингибитор радикальных реакций, а также установив ингибирующее действие кислорода, эти авторы заключили, что реакция эта радикально-цепная.

Тщательный анализ экспериментальных данных, приведенных в вышеупомянутых работах, приводит к следующим выводам. Чистоту персульфата, применявшегося в указанных работах, нельзя считать удовлетворительной. Чирковым* показано, что двукратная перекристаллизация персульфата калия неполностью удаляет следы иона железа, вызывающего быстрый гомолиз персульфата. После пятикратной перекристаллизации следы ионов железа не обнаруживаются. Не упоминается степень чистоты азота. Нами установлено очень сильное ингибирование кислородом реакции персульфат—этанол, что приводит к резкому изменению механизма обрыва цепи, следовательно, и закона скорости реакции.

Не приводится детальное описание эксперимента. Нами установлено, что воздух, растворенный в спирте, способен полностью изменять механизм реакции.

Экспериментальная часть

Применялся персульфат калия, пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята; этанол (несинтетический) дважды ректифицировался на колонке в инертной атмосфере и применялся хроматографически чистым. Содержание кислорода в азоте $\sim 0,002\%$. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$. Скорость реакции определялась йодометрически. В реакционный сосуд вливался раствор

* Н. Н. Чиряков, частное сообщение.

персульфата и замораживался жидким азотом. Система эвакуировалась до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст., после чего реактор отмораживался. Эта операция повторялась 5—6 раз. Затем реактор наполнялся азотом. Давление внутри реактора держалось чуть выше атмосферного. После термостатирования раствора при помощи шприца в реактор вспрыскивался определенный объем этанола, заранее освобожденного от кислорода (через этанол предварительно в течение 15 минут пропусклся азот). При недостаточной очистке реагентов от кислорода (воздуха) получались S-образные кинетические кривые (срав. рис. 1 и 2). Пробы отбирались шприцем. Хорошо воспроизводимые данные получались только описанным способом.

Хорошо воспроизводимые данные получались только описанным способом.

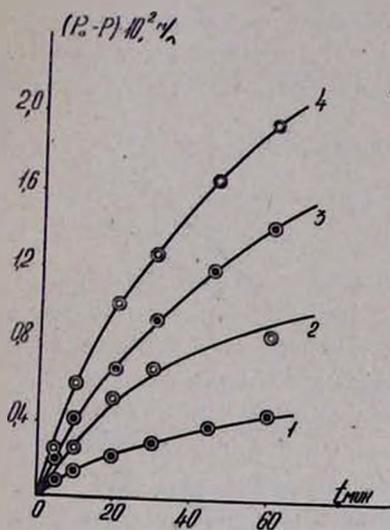


Рис. 1. Кинетические кривые расхода персульфата в зависимости от его начальных концентраций. Условия опытов— $[C_2H_5OH]_0 = 0,2$ моль/л, $t = 35^\circ$, $[P]_0$ равно: 1—0,011; 2—0,021; 3—0,031; 4—0,041 моль/л.

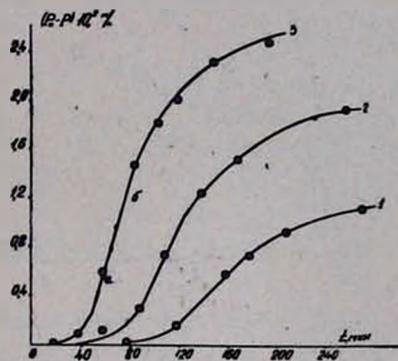


Рис. 2. Кинетические кривые расхода персульфата в случае неполного освобождения системы от кислорода. Условия опытов— $[C_2H_5OH]_0 = 0,4$ моль/л, $t = 35^\circ$, $[P]_0$ равно: 1—0,016; 2—0,025; 3—0,035 моль/л.

На рисунке 1 изображена зависимость количества израсходованного персульфата от времени при различных начальных концентрациях персульфата. Обработка кинетических данных для начального периода реакции приводит к $W_0 \sim [P]_0$ (см. кр. а, рис. 4). Варьируя начальные концентрации этанола и вновь обрабатывая данные для начального периода, получаем $W_0 \sim [этанол]_0^{1/2}$ (см. рис. 3 и кр. б, рис. 4). Таким образом, начальная скорость реакции описывается уравнением

$$W_0 = k_{эф.} [P]_0 [этанол]_0^{1/2}. \quad (6)$$

Однако при обработке кинетических данных, полученных без полного освобождения реакционной смеси от кислорода, по прямолинейным отрезкам «аб» кривых рисунка 2 получается, что

$$W_0 \sim [P]_0^{1/2}. \quad (7)$$

Отсюда следует, что при наличии кислорода в системе полностью меняется выражение закона начальной скорости.

В работе [4] указывается, что при больших избытках изопропанола против персульфата скорость распада последнего не зависит от кон-

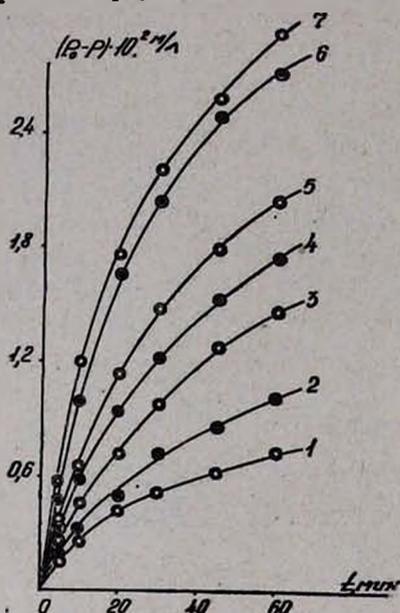


Рис. 3. Кинетические кривые расходования персульфата в зависимости от начальных концентраций этанола. Условия опытов — $[P]_0 = 0,04$ моль/л, $t = 35^\circ$, $[C_2H_5OH]_0$ равно: 1 — 0,02; 2 — 0,03; 3 — 0,06; 4 — 0,1; 5 — 0,2; 6 — 1; 7 — 2 моль/л.

центрации спирта. В нашем случае $[P]_0 = 0,04$ моль/л, порядок по этанолу уменьшается при $[этанол]_0 > 0,2$ моль/л. На рисунке 5 показано влияние кислорода и стабильного свободного радикала Розанцева (2,2,6,6-тетраметил-4-ОН-пиперидин-1-оксил). Нетрудно ви-

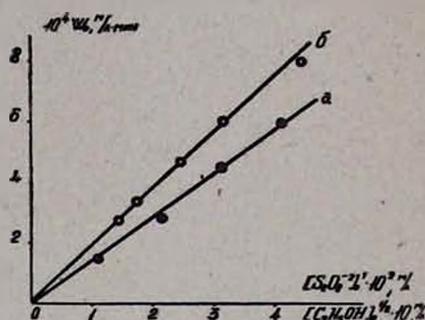


Рис. 4. Зависимость начальных скоростей реакции $P + \text{этанол}$ от начальных концентраций реагентов.

деть (из рис. 5) сильное ингибирование процесса упомянутыми веществами. Аналогичная картина получается при добавлении в раствор раство-

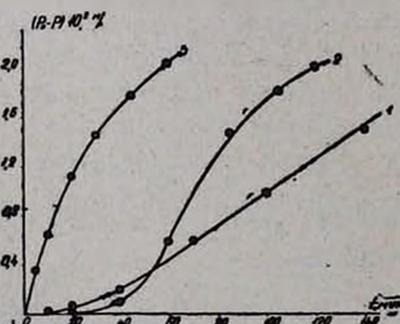


Рис. 5. Влияние стабильного свободного радикала Розанцева (1) и кислорода (2) на скорость реакции. Условия опытов — 1 — $[P]_0 = 0,04$, $[C_2H_5OH] = 0,2$, $[RNO]_0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 — $[P]_0 = 0,035$, $[C_2H_5OH]_0 = 0,4$, $[O_2] = \text{следы}$; 3 — $[P]_0 = 0,04$, $[C_2H_5OH]_0 = 0,2$ моль/л, $t = 0,35^\circ$.

римого в воде мономера — акриламида. Эти данные говорят в пользу того, что изученная нами реакция радикально-цепная.

Изучалось также влияние температуры на скорость распада персульфата в присутствии этанола в интервале 25°—45° и при начальных концентрациях реагентов $[P]_0 = 0,04$ моль/л и $[\text{этанол}]_0 = 0,2$ моль/л. Полученные данные (см. ур-ние (6) и рис. 2) удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$k_{\text{эф.}} = (1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \exp [(-17700 \pm 1000)/RT] \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՏՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ

I. ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԷԹԱՆՈԼ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿ ՕՐԵՆՔԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Լ Է. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Վ Ո Ւ Ն

Ջրային լուծույթներում պերսուլֆատով ալկոհոլների օքսիդացման միսանիդմի վերաբերյալ գրականության մեջ չկա միասնական կարծիք: Ներկա հաղորդման մեջ բերված են մեր ստացած պերսուլֆատ-էթանոլ ռեակցիայի կինետիկական օրինաչափությունները: Ռեակցիան թթվածնազուրկ պայմաններում ռաումանսիրելիս սկզբնական արագությունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W_0 = k_{\text{էֆ.}} [P]_0 [էթանոլ]_0^{1/2}.$$

Սիստեմում թթվածնի հետքերի առկայության դեպքում կարգն ըստ պերսուլֆատի ստացվում է 3/2: Ցույց է տրված, որ երբ $[էթանոլ]_0 > 0,2$ մոլ/լ, ռեակցիայի կարգն ըստ ալկոհոլի դառնում է 0,5-ից պակաս: Պերսուլֆատ-էթանոլ ռեակցիայի արագության վրա թթվածնի, Ռոզանցևի կայուն ազատ ռադիկալի, ինչպես նաև ակրիլամիդի ազդեցության բնույթով ցույց է տրված, որ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական է: Ուսումնասիրված է 25°—45°-ի միջակայքում ռեակցիայի արագության վրա շերմաստիճանի ազդեցությունը և: Ստացված տվյալները բավարարում են Արրենիուսի հավասարմանը, ըստ որում

$$k_{\text{էֆ.}} = (1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \exp [(-17700 \pm 11000)/RT] \text{ մոլ}^{-1/2} \cdot \text{րոպե}^{-1}.$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Bartlett, J. Cotman, J. Am. Chem. Soc., 71, 1419 (1949).
2. C. Bawn, D. Margerison, Trans. Farad. Soc., 51, Pt. 7, 925 (1955).
3. B. Stehlik, F. Fiala, Chemicke zvesti, 2, № 20, 97 (1966).
4. E. Malinowski, L. Levitt, J. Am. Chem. Soc., 80, 5334 (1958).
5. K. Wiberg, J. Am. Chem. Soc., 81, 252 (1959).
6. D. Ball, M. Crutchfield, J. Edwards, J. Org. Chem., 25, 1599 (1960).
7. D. Ball, Dissertation Abstr., 16 (1956) 2300 [C. A., 51, 9272 (1957)].
8. J. Edwards, A. Gallopo, J. Mc. Isaac, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3891 (1966).